PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-134360

(43)Date of publication of application: 28.05.1996

(51)Int.CI.

CO8L101/00 CO8G 59/28 CO8G 59/40 COSK 5/15 CO8K 5/54 CO8L 83/05 H01L 23/29 H01L 23/31

(21)Application number: 06-293632

(71)Applicant:

KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

04.11.1994

(72)Inventor:

SHIMADA KAZUKO

TSUNEMI HIDENARI **ITO YASUSHI**

HIRABAYASHI TAMA HAMAGUCHI SHIGEKI

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition containing an organic polymer, an organic compound, a hydroxylating catalyst, an epoxy-based compound and a silane coupling agent and capable of providing a cured product exhibiting rubber elasticity and excellent in curing property, adhesiveness and low stress and useful for sealing agents, etc.

CONSTITUTION: This composition consists essentially of (A) an organic polymer comprising a polyolefin-based (co)polymer, etc., containing an unsaturated group and having 500-60000 (preferably 700-15000) numberaverage molecular weight, (B) an organic compound containing plural hydrosilyl groups, preferably having a group of formula I [(p+q) is 2-4], etc., (C) a hydrosilylating catalyst such as a platinum-olefin complex, (D) an Ncontaining epoxy-based compound containing glycidylamino group of formula II, etc., and (E) a silane coupling agent, preferably having vinyl group, isocyanate group and epoxy group, e.g. silane coupling agent of the formula CH2=CHSi(CH3)(OCH3)2.

П

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3436991

[Date of registration]

06.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

(19)日本回特并庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-134360

(43)公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int.Cl. ⁶	設別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
CO8L 101/00	KCD			
C 0 8 G 59/28	NHS			
59/40	NJM			
C08K 5/15	KAW			
		6921-4E	H01L	
		審查請求	未請求 請求項	明の数10 FD (全 16 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特顧平6-293632		(71) 出願人	000000941 鏡想化学工業株式会社
(oo) ilipete	平成6年(1994)11)	3 4 13	}	大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出顧日	平成 0 平 (1334) 117	14H	(72)発明者	
			(12/)2976	大阪府摂津市香館園27-17 ホワイティ18
				-307号室
			(72)発明者	
				兵庫県神戸市垂水区舞子台2丁目9-30-
				1220
•			(72)発明者	伊藤裕史
			(,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	兵庫県神戸市須磨区北蔣合1-1-324-
				403
			(74)代理人	
•			(1.7,102)	最終頁に続く
			<u> </u>	

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【構成】 (A)分子中に少なくとも1個の不飽和基を 含有し、数平均分子量が500~60000である有機 重合体、(B)分子中に少なくとも2個のヒドロシリル 基を含有する有機化合物、(C)ヒドロシリル化触媒、 (D) 窒素原子を含有するエポキシ系化合物、(E)シ ランカップリング剤を必須成分としてなる硬化性組成

【効果】 硬化物がゴム弾性を示し、硬化性及び各種基 材に対する接着性に優れ、特に湿熱処理後でも接着性が 低下しない硬化性組成物を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分(A)、(B)、(C)、

- (D) 及び(E) を必須成分としてなる硬化性組成物;
- (A) 分子中に少なくとも1個の不飽和基を含有し、数 平均分子量が500~60000である有機重合体
- (B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有 する有機化合物
- (C)ヒドロシリル化触媒
- (D) 窒素原子を含有するエポキシ系化合物
- (E) シランカップリング剤

【請求項2】 (B) 成分のヒドロシリル基を含有する 有機化合物の骨格が主として炭化水素からなる請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項3】 (D) 成分のエポキシ系化合物がグリシ ジルアミノ基を含有する請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項4】 (A) 成分の不飽和基に対する (B) 成 分のヒドロシリル基の比率がモル比で、0.02~2で ある請求項1、2または3記載の硬化性組成物。

【請求項5】 (A)成分の不飽和基を含有する有機重 合体の骨格が炭化水素系重合体である請求項1、2、3 20 素系硬化剤で架橋する材料が、特開平3-20080 または4記載の硬化性組成物。

【請求項6】 (A) 成分の不飽和基を含有する有機重 合体の骨格がポリエーテル系重合体である請求項 1、 2、3または4記載の硬化性組成物。

【請求項7】 (A)成分の不飽和基を含有する有機重 合体の骨格がポリエステル系重合体である請求項1、 2、3または4記載の硬化性組成物。

【請求項8】 (A)成分の不飽和基を含有する有機重 合体の骨格がアクリル系重合体である請求項1、2、3 または4記載の硬化性組成物。

【請求項9】 (A) 成分の不飽和基を含有する有機重 合体の骨格が飽和炭化水素系重合体である請求項1、 2、3または4記載の硬化性組成物。

【請求項10】 (E)成分のシランカップリング剤が ビニル基、アリル基、エポキシ基、イソシアナート基、 メタクリロキシ基及びメタクリロイル基からなる群から 選択される少なくとも1種を含有する請求項1、2、3 または4記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、硬化性に優れ、その硬 化物がゴム状物質であり、低応力性及び接着性に優れ る、ヒドロシリル化反応により付加型硬化する硬化性組 成物に関する。産業上の利用分野としては、電気・電子 部品等の封止材用組成物や各種コーティング材、ガスケ ット材料、シーリング材、成形材料、塗料用の組成物と して用いることができる。中でも炭化水素系重合体骨格 のものは、さらに低透湿性、低吸湿性、耐熱性、耐候性 等を有し、半導体素子のドリップコーティングやポッテ

ポッティング材、コーティング材、太陽電池裏面封止材 の電子部品用の封止材等の組成物として用いることがで きる。

[0002]

【発明が解決しようとする課題】従来、硬化してゴム状 物質を生成する硬化性組成物としては、各種のものが開 発されている。中でも深部硬化性に優れた硬化系とし て、末端もしくは分子鎖中に、1分子中に平均2個また はそれ以上のビニル基を持つポリオルガノシロキサン 10 を、珪素原子に結合する水素原子を1分子中に2個以上 有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンで架橋す るものが開発され、その優れた耐候性、耐熱性、耐水性 を利用して、シリコン系シーリング材、ポッティング材 として使用されている。しかし、この系はコストが高 い、接着性が悪い、かびが発生しやすい等の理由から、 その用途に制限を受けている。また、このような高価な ポリオルガノシロキサンを使用しない系として、分子中 に少なくとも1個のアルケニル基をもつ有機重合体を分 子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する炭化水 7、特開平3-95266等に開示されている。しかし ながら、これらの材料は、硬化性やゴムとしての機械的 強度、低応力性等に優れているものの、金属やガラス、 ブラスチック材料等への接着性が不十分であるという間 題があった。また、これらの接着性改良の目的で、上記 の組成物に粘着付与樹脂を加えた粘着性組成物(特開平 4-145188) やシランカップリング剤を加えた接 着剤組成物(特開平4-185687)が開示されてい るが、これらは接着性改良効果はあるものの十分とは言 30 えなかった。

[0003]

【課題を解決するための手段】本発明の硬化性組成物 は、上記の課題を解決しようと鋭意研究を重ねた結果、 下記の成分(A)、(B)、(C)、(D)及び(E) を必須成分としてなる硬化性組成物が上記課題を解決す ることを見いだし、本発明を完成させたものである。 【0004】即ち、本発明は、

- (A) 分子中に少なくとも1個の不飽和基を含有し、数 平均分子量が500~6000である有機重合体
- (B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有 40 する有機化合物
 - (C)ヒドロシリル化触媒
 - (D) 窒素原子を含有するエポキシ系化合物
 - (E) シランカップリング剤

を必須成分とする、硬化性組成物を内容とするものであ る。本発明は、(A)、(B)、(C)を含む硬化性組 成物の接着性改良を目的として、(D)の窒素原子を含 有するエポキシ系化合物と(E)のシランカップリング 剤の併用の接着付与剤を添加することにより、それぞれ ィング用液状封止材、コンデンサー等の各種電子部品の 50 を単独に加えても達成できない接着改良効果が得られる

ことが特徴である。

【0005】以下本発明を詳細に説明する。本発明に用 いる(A)成分である分子中に少なくとも1個の不飽和 基を含有し、数平均分子量が500~6000である 有機重合体としては、各種主鎖骨格を持つものを使用す ることができる。まず、炭化水素系重合体としては、炭 素数1~6のオレフィン系化合物すなわちエチレン、ブ ロビレン、1-ブテン、イソブテン、2-ブテン、2-メチルー1ープテン、3ーメチルー1ープテン、ペンテ ン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシク 10 ロヘキサン等のようなオレフィン系化合物を単独重合あ るいは共重合させた重合体、例えば、ポリイソブチレ ン、エチレンープロピレン共重合体等、または、ジエン 系化合物の単独重合体または共重合体、すなわちポリイ ソプレンまたはその水素添加物、ポリブタジエンまたは その水素添加物、イソブチレンとイソブレンの共重合体 またはその水素添加物、イソプレンとブタジエンの共重 合体またはその水素添加物等を使用することができる。 これらの重合体のうち、末端に官能基を導入しやすい、 分子量を制御しやすい等の理由から、ポリイソプレン、 ポリブタジエン、ポリイソブチレン系の重合体が好まし 43

【0006】ポリエーテル系重合体としては、例えばポリオキシエチレン、ポリオキシブロビレン、ポリオキシブロビレン、ポリオキシブロビレン・ポリオキシブロビレン・共重合体等が好適に使用される。ポリエステル系重合体としては、アジビン酸、アゼライン酸等の2塩基酸とエチレングリコール、プロビレングリコール、ジオールを縮重合したものや、ε・カブロラクトンのようなラクトン類を開環重合させたポリエステル等を用いることができる。アクリル系重合体としてはエチルアクリレート、ブチルアクリレート、アリルアクリレート等のアクリルモノマーをラジカル共重合して得られる重合体や、これらのアクリルモノマーとメチルメタクリレート、スチレン、アクリロニトリル等を共重合した重合体等を用いることができる。

【0007】その他の有機重合体としては、ナイロン系重合体やポリサルファイド系重合体、ポリフェニレンオキサイド系重合体、ポリカーボネート系重合体、ジアリ 40ルフタレート系重合体等が例示される。前記有機重合体の数平均分子量は500~60000である。特に700~15000程度が取扱いの点から好ましい。数平均分子量が500未満であると硬化物の伸びが悪くなり、また、60000を越えると作業性が悪くなり現実的でない。

【0008】本発明の(A)成分の不飽和基は、1分子中に少なくとも1個以上必要である。硬化性及び硬化物の機械特性を満足するためには1.2個以上が好ましい。十分な硬化速度及び高いゲル分率を得るためには

1. 5個以上にするのが最も好ましい。不飽和基を導入 する方法については、種々提案されているものを用いる ととができる。とれらの方法を大きく分けると、重合後

【0009】重合後に不飽和基を導入する方法としては、例えば末端あるいは側鎖に水酸基を有する有機重合体を出発原料に用い、この水酸基を-ONaや-OKなどのオキシメタル基にしたのち、一般式(I)

に導入する方法と重合中に導入する方法がある。

[0010]

【化1】

$$\begin{array}{c}
R^{1} \\
I \\
CH_{2}=C-R_{2}-X
\end{array}$$
(I)

【0011】(Xは、ハロゲン原子、R,は水素または 炭素数1~20の1価の炭化水素基、R,は、-R,-,-R,-OC(=O)-または-R,-C(=O)-[R,は炭素数1~20までの2価の炭化水素基で、好ましい具体例としては、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基が挙げられる〕で示される2価の有機基である。)で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより、不飽和基を有する有機 重合体が製造される。

【0012】主鎖または側鎖の水酸基をオキシメタル基にする方法としては、Na, Kのようなアルカリ金属、NaHのような金属水素化物、NaOCH, のような金属アルコキシド、NaOH, KOHのようなアルカリなどと反応させる方法が挙げられる。上記方法では、出発原料として用いた水酸基含有有機重合体とほぼ同じ分子量をもつ不飽和基含有有機重合体が得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には一般式(I)の化合物と反応させる前にオキシメタル化物と多価有機ハロゲン化物例えば塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン等を反応させて分子量を増大させた後、(I)と反応させると良い。

【0013】上記一般式(I)で示される有機ハロゲン化物の具体例としては、アリルクロライド、アリルブロマイド、ピニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。この中で最も好ましいものは、コスト、反応性の点からアリルクロライドである。

【0014】重合中に不飽和基を導入する方法としては、例えば開始剤兼連鎖移動剤を用いるUSP4316973に示す方法や、特開昭63-105005に示す方法等を用いることができる。本発明の(B)成分である、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する

有機化合物としては特に制限はない。 CCで、ヒドロシリル基1個とはSiH基1個をさす。従って、同一Siに水素原子が2個結合している場合はヒドロシリル基2個と計算する。 Cの有機化合物において、ヒドロシリル基を含む基を具体的に例示するならば、一Si(H)、(CH,),-n、一Si(H)、(C,H,),-n、一Si(H)、(C,H,),-n、一Si(H)、(C,H,),-n、「N=1~3)、一SiH、(C,H,)、などのケイ素原子1個だけ含有する基、一Si(CH,)、Si(CH,)、H、一Si(CH,)、CH、CH、Si(CH,)、H、一Si(CH,)、SiCH,H、、[0015]

$$-Si(CH_3)_2$$
 $-Si(CH_3)_2H$

-Si(CH₃)₂NHSi(CH₃)₂H

-Si(CH₃)₂N(Si(CH₃)₂H)₂,

CH₃ -Si(CH₃)₂OC=NSi(CH₃)₂H

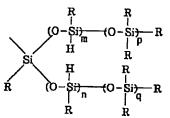
【0016】などのケイ素原子を2個含む基、 【0017】 【化3】

【0018】 (式中、RはH, OSi (CH,), および 炭素数が $1\sim 10$ の有機基より選ばれる基であり各々の Rは同じでも異なっていてもよい。m, nは正の整数で且つ、 $2\leq m+n\leq 50$)

[0019]

【化4】

【0020】(R. m. nは上記に同じ) 【0021】 【化5】



【0022】 (式中、Rは上記に同じ、mは正の整数、n、p、qは0または正の整数で、且つ $1 \le m+n+p+q \le 50$)

【化6】

20

【0024】(式中Rは上記に同じ、mは正の整数 n は0または正の整数で、且つ2≦m+n≦50)などで示される鎖状、枝分かれ状、環状の各種の多価ハイドロジェンシロキサンより誘導された基などが挙げられる。上記の各種のヒドロシリル基含有基のうち、本発明のヒドロシリル基含有化合物の、(A)成分に対する相溶性を損なう可能性が少ないという点から、ヒドロシリル基を構成する基の部分の分子量は500以下が望ましく、30 さらにヒドロシリル基の反応性も考慮すれば、下記のものが好ましい。

[0025]

【化7】

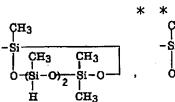
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\\ \text{CO-}\text{Si}) \quad \text{OSi}(\text{CH}_3)_3\\ \text{H}\\ \text{H}\\ \text{H}\\ \text{O-}\text{Si}) \quad \text{OSi}(\text{CH}_3)_3\\ \text{CH}_3 \end{array}$$

40 【0026】(式中、pは正の整数、qは0または正の 整数であり、かつ2≤p+q≤4)

[0027]

【化8】

[0028]



【0029】同一分子中にヒドロシリル基含有基が2個以上存在する場合には、それらは互いに同一でも異なっ 20でも構わない。(B)成分中に含まれるトータルのヒドロシリル基の個数については、少なくとも、1分子中に2個あれば良いが、2~15個が好ましく、3~12個が特に好ましい。本発明のヒドロシリル基含有化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に、アルケニル基を含有する化合物((A)成分)と混合してヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の個数が15より多くなると、(B)成分の安定性が悪くなり、そのうえ、硬化後も多量のヒ 30ドロシリル基が硬化物中に残存し、ボイドやクラックの原因となる。

【0030】(B) 成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はないが、上記ヒドロシリル基含有基を有する有機化合物が挙げられ、低分子量のものから重合体にいたる各種の化合物を用いることができる。具体的に例示すると、式(II)

[0031]

【化10】

$$(X-CH_2CH-R^2-O) = R^3$$
 (II)

[0032] (式中、Xは上記のヒドロシリル基含有基、R'は水素またはメチル、R'は炭素数1~20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合が含有されていてもよい。R'は脂肪族または芳香族の有機基、aは正の整数。)で表されるエーテル結合を有する化合物、式(III)

[0033]

【化11】

ĊH3

$$(X-CH_2CH-R^2-OC) = R^4$$
(III)

【0034】(式中、Xは上記のヒドロシリル基含有基、R'は水素またはメチル基、R'は炭素数1~20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合を含有していてもよい。R'は脂肪族または芳香族の有機基、aは正の整数。)で表されるエステル結合を有する化合物、式(IV)

[0035]

【化12】

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^{1} \\
(\mathbf{X} - \mathbf{CH}_{2}\mathbf{CH})_{\overline{a}} - \mathbb{R}^{5}
\end{array} (IV)$$

【0036】(式中、Xは上記のヒドロシリル基含有基、R、1は水素またはメチル基、R、1は脂肪族または芳香族の有機基、13は正の整数)で表される炭化水素系の化合物、さらに、式(\sqrt{V})

[0037] {化13]

40

$$(X-CH2CH-R2-OCO)a-R6 (V)$$

【0038】(式中、Xは上記のヒドロシリル基含有基、R¹は水素またはメチル基、R²は炭素数1~20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合を含有していてもよい。R⁶は脂肪族または芳香族の有機基、aは正の整数)で表されるカーボネート結合を有する化合物が挙げられる。(B)成分として有機重合体を用いる場50合、式(II)~(V)のR¹~R⁶の有機基は重合体残

基となるが、この残基は、線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は50000以下の任意のものが好適に使用できるが、20000以下のものが特に好ましい。

【0039】(B)成分のヒドロシリル基は、分子末端 にあっても分子中にあっても良いが、本発明の組成物を 用いてゴム状硬化物を作製する場合には、分子末端にあ る方が有効網目鎖長が長くなるので好ましい。 (B) 成 分の製造方法としては特に制限はなく、任意の方法を用 いればよい。例えば、(i)分子内にSi-C1基をも つ有機化合物を $LiAIH_{\bullet}$, $NaBH_{\bullet}$ などの還元剤で 10 ルコラート触媒も挙げられる。 処理して該化合物中のSi-Cl基をSi-H基に還元 する方法、(ii)分子内にある官能基Xを持つ有機化合 物と分子内に上記官能基と反応する官能基Y及びヒドロ シリル基を同時にもつ化合物とを反応させる方法、(ji i)アルケニル基を持つ有機化合物に対してヒドロシリ ル基を持つポリヒドロシラン化合物を選択ヒドロシリル 化することにより、反応後もヒドロシリル基を該化合物 の分子中に残存させる方法などが考えられる。これらの うち(iii) の方法が特に好ましい。

【0040】本発明の(C)成分であるヒドロシリル化 20 い。 触媒については、特に制限はなく、任意のヒドロシリル 化触媒を用いることができる。具体的に例示すれば白金 の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の単体 に固体白金を担持させたもの;白金ービニルシロキサン 錯体(例えばPt。(ViMe,SiOSiMe,V i)。、Pt[(MeViSiO),]。、);白金ーホ

スフィン錯体 (例えば、Pt (PPh,),、Pt (PBu,),); 白金ーホスファイト錯体 (例えば、Pt [P (OPh),],、Pt [P (OBu),],; (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す) Pt (acac), またAshbyの米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金一炭化水素複合体、並びにLamoreauxの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルフラート 知道などばとわる

【0041】また、白金化合物以外の触媒の例としては、Rh/A1,O,等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2極以上併用することもできる。触媒活性の点から、白金ーオレフィン錯体、白金ービニルシロキサン錯体、Pt(acac)。等が好ましい。本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒の量としては特に制限はないが、(A)成分中の不飽和基 $1 \, \mathrm{mol}$ に対して $1 \, \mathrm{O^{-1}} \sim 1 \, \mathrm{O^{-0}} \, \mathrm{mol}$ の範囲で用いるのがよい。好ましくは $1 \, \mathrm{O^{-3}} \sim 1 \, \mathrm{O^{-0}} \, \mathrm{mol}$ の範囲で用いるのがよい。

【0042】本発明の(D)成分である窒素原子を含有するエポキシ系化合物については特に制限はないが、より具体的には、

[0043] [化14]

【0044】に挙げる化合物を使用する事ができる。接着性付与のためには(D)成分中にグリシジルアミノ基が含まれていることが好ましく、特にグリシジルアミン系が好ましく、ジグリシジルアミノ基が2個以上含まれていると更に好ましい。添加量は特に制限はないが、

(A) 成分重合体100重量部に対して0.01~20 重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で使用され 40 る。(D) 成分は単独で使用しても、2種以上併用して も良い。

【0045】本発明の(E)成分であるシランカップリング剤についても付加型硬化させる際に硬化阻害の問題なく使用できる。(E)成分についても特に制限はないが、より具体的には、

[0046]

【化15】

(8) 13 14 $CH_2 = CHSi(CH_3)(OCH_3)_2$ CH2=CH8i(OCH3)3 $CH_2 = CHSi(OC_2H_4OCH_3)_3$ CH2=CH-COO-C3H6Si(OCH3)3 CH2=C-COO-C3H6Si(OCH3)3 CH2-CH-CH2OC3H6Si(OCH3)3 C₂H₄Si(OCH₃)₃ $O = C = N - C_3 H_6 Si(OC_2 H_6)_3$ $O=C=N-C_3H_6Si(OCH_3)_3$ $O=C=N-C_3H_6Si(OC_2H_4OCH_3)_3$ $CH_2=CH^{-1}$ C3H6Si(OCH3)3 C3H6Si(OCH3)3 C3H6Si(OCH3)3 C3H6Si(OCH3)3 C3H6Si(OCH3)3

·C₃H₆Si(OCH₃)₃

【0047】に挙げる化合物を使用する事ができる。接 着性付与のためには(E)成分がビニル基、アリル基、 エポキシ基、イソシアナート基、メタクリロキシ基及び メタクリロイル基からなる群から選択される少なくとも 1種を含有することが好ましい。ビニル基、イソシアナ ート基、エポキシ基を含有する場合がさらに好ましい。 (E) 成分は単独で使用しても、2種以上併用しても良 40 酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤等を挙げることがで い。添加量は特に制限はないが、(A)成分重合体10 0重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは 0.1~5重量部の割合で使用される。

【0048】本発明の(A)、(B)、(C)、(D) 及び(E)成分を混合した液状硬化性組成物を加熱する と硬化物が得られる。硬化条件については特に制限はな いが、一般に30~200℃、好ましくは50~150 °Cで10秒~2時間程度で硬化させる。ただし、100 ℃以下で硬化させた場合は130℃以上で1時間程度後 硬化させると好ましい。150℃以上で後硬化させると 50 水添ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタ

さらに好ましい。

【0049】本発明の硬化性組成物には、必要に応じて 各種配合物を添加することができる。添加成分の例とし ては、可塑剤、接着性改良剤、保存安定性改良剤、充填 剤、老化防止剤、紫外線吸収刑、金属不活性化剤、オゾ ン劣化防止剤、耐光安定化剤、ラジカル重合禁止剤、過

【0050】可塑剤としては、一般に用いられている可 塑剤を用いることができるが、本発明に用いる炭化水素 系重合体と相溶性のよいものが好ましい。可塑剤の具体 例としては、ポリプテン、水添ポリプテン、α-メチル スチレンオリゴマー、ポリブタジエン、水添ポリブタジ エン、部分水素添加ターフェニル、パラフィン油、ナフ テン油、アタクティックポリプロピレンなどであり、こ れらのなかでも不飽和結合を含まない水添ポリブテン、

(9)

クティックポリプロピレンなどの炭化水素系化合物が好 ましい。

【0051】また、前述の接着性付与剤と併用して他の 接着性付与剤を添加しても良い。クマロンーインデン樹 脂、ロジンエステル樹脂、テルペン-フェノール樹脂等 の粘着付与剤やαーメチルスチレンービニルトルエン共 重合体、ポリエチルメチルスチレン、アルキルチタネー ト類等も併用して用いることができる。保存安定性改良 剤としては、(C)成分の触媒活性を室温保存時のみ制 イド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチ レンジカルボキシレート、ジエチルアセチレンジカルボ キシレート、BHT、ブチルヒドロキシアニソール、ビ タミンE、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセ チレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレン アルコール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3 ーメチルー1ーペンチンー3ーオール、ジアリルフマレ ート、ジアリルマレート、ジエチルフマレート、ジエチ ルマレート、ジメチルマレート等を用いることができ る。保存安定性改良剤を用いる場合の使用量は、触媒1 20 両末端に水酸基を有する水素添加ポリブタジエン(三菱 mol に対し0. 1~1000mol、好ましくは1~20 0 molである。保存安定性改良剤の使用量が上記の量の 上限を越えた場合には、硬化遅延が起こるばかりでな く、硬化不良を起とし、硬化物に要求される物性を満足 させることができない。逆に保存安定性改良剤の使用量 が上記の量の下限を下回った場合には、組成物の保存安 定性を改良するという目的を達成することができない。 [0052]

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説 明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。 〔製造例 1 〕

アリル基末端水添ポリイソブレンオリゴマーの合成 両末端に水酸基を有する水素添加ポリイソプレン(出光 石油化学(株)製、商品名:エポール)300gにトル エン50mlを加え共沸脱気により脱水した。 t-BuO K48gをトルエン200mlに溶解したものを添加し、*

○ポリテールの代表的物性値(ポリテール技術資料より)

;水酸基含有量(meq/g)

; 粘度 (poise/30℃)

: 粘度 (poise/80℃)

;密度(g/cm³)

〔製造例3〕 不飽和末端ポリイソブテンオリゴマーの 合成

1 Lの耐圧ガラスオートクレーブに撹拌用羽根、三方コ ック及び真空ラインを取り付けて、真空ラインで真空に しながら重合容器を100℃で1時間加熱することによ り乾燥させ、室温まで冷却後、三方コックを用いて窒素 で常圧に戻した。その後、三方コックの一方から窒素を 流しながら注射器を用いてオートクレーブに水素化カル シウム処理により乾燥させた主溶媒である1,1-ジク 50 ス-アセトンバスに浸漬し、重合容器内部を撹拌しなが

*80℃で3時間反応させた。温度を60℃に下げ、アリ ルクロライド47mlを約30分間かけて滴下した。滴下 終了後、そのままの温度で2時間反応させた。反応終了 後、生成した塩を吸着させるために反応溶液にケイ酸ア ルミニウム30gを加え、2時間撹拌した。濾過精製に より約250gのアリル末端水添ポリイソブレンを粘稠 な液体として得た。1H-NMR分析により末端の90 %にアリル基が導入されている事が確認された。ヨウ素 価より求めたオレフィンのモル数は0.11mol/10 御するものが好ましく、2-ベンゾチアゾリルサルファ 10 0gであった。元素分析より求めた塩素含量は0.1% 未満であった。またE型粘度計による粘度は約330ポ イズ (23°C) であった。

> 【0053】〇エポールの代表的物性値(エポール技術 資料より)

;水酸基含有量(meq/g)

0.90

: 粘度 (poise / 30℃)

700

: 平均分子量(VPO測定)

2500

〔製造例2〕 アリル基末端水添ポリブタジエンオリゴ マーの合成

化成 (株) 製、商品名:ポリテール) 300gにトルエ ン50mlを加え共沸脱気により脱水した。 t-BuOK 41gをトルエン200mlに溶解したものを注入し、8 0℃で3時間反応させた。温度を60℃に下げ、アリル クロライド40mlを約30分間かけて滴下した。滴下終 了後、そのままの温度で2時間反応させた。反応終了 後、生成した塩を吸着させるために反応溶液にケイ酸ア ルミニウム30gを加え、2時間撹拌した。濾過精製に より約240gのアリル末端水添ポリブタジエンを粘調 30 な液体として得た。'H-NMR分析により末端の85 %にアリル基が導入されている事が確認された。ヨウ素 価より求めたオレフィンのモル数は0.10mo1/10 0gであった。元素分析より求めた塩素含量は0.1% 未満であった。またE型粘度計による粘度は約300ポ イズ (23°C) であった。

[0054]

 $0.73 \sim 0.98$ 500~1500

6~19

0.87 (25°C)

ロロエタン40mlを導入した。つぎに蒸留、精製したア リルトリメチルシラン5mmolを添加し、更にトリクミル クロライド2 mmolを溶解させた10mlの1,1-ジクロ ロエタン溶液を添加した。

【0055】次に酸化パリウムを充填したカラムを通過 させることにより脱水したイソブテン7gが入っている ニードルバルブ付き耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方 コックに接続した後、容器本体を-70℃のドライアイ

ら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減 圧した後、ニードルバルブを開け、イソブテンを耐圧ガ ラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。その後 三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻 し、更に撹拌下1時間冷却を続け重合容器内を-10℃ まで昇温した。

【0056】次にTiCl, 3.2g(10mmol)を注 射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、 60分経過した時点で予め0℃以下に冷却しておいたメ タノールを添加することにより反応を終了させた。その 10 後反応混合物をナス型フラスコに取り出し、未反応のイ ソブテン、1, 1-ジクロロエタン、アリルトリメチル シラン及びメタノールを留去し、残ったオリゴマーを1 00mlのn-ヘキサンに溶解後、中性になるまでこの溶 液の水洗を繰り返した。その後、このn-ヘキサン溶液 を20mlまで濃縮し、300mlのアセトンにこの濃縮溶 液をそそぎ込むことによりオリゴマーを沈澱分離させ tc.

【0057】こうして得られたオリゴマーを再び100 mlのn-ヘキサンに溶解させ、無水硫酸マグネシウムで 20 乾燥させ、濾過し、n-ヘキサンを減圧留去することに より末端にアリル基を有するポリイソブテンオリゴマー を得た。

〔製造例4〕 ヒドロシリル基含有炭化水素系硬化剤の

撹拌可能な21のガラス製反応容器中に1,3,5,7 -テトラメチルシクロテトラシロキサン500g(2. 08mol)、トルエン600g、ピス(1,3-ジビニ ルー1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン) 白金 錯体触媒(8. 0×10-1mol)を入れ、窒素下80℃ に加熱した。十分な撹拌を加えながら1、9-デカジェ ン28.7g(0.208mol)とトルエン58gの混 合物を1時間かけて添加した。全量添加後、ガスクロマ トグラフィーで1、9ーデカジェンの残存量を定量し、 消失するまで80℃で撹拌を続けた。反応混合物を濃縮 し、残留物として110gのSi-H基含有炭化水素系 硬化剤を得た。

〔製造例5〕 アリル基末端ポリオキシプロビレンオリ ゴマーの合成

特開昭53-134095に開示された方法に従って、 アリル基末端ポリオキシプロピレンオリゴマーを合成し た。平均分子量3000である市販のポリオキシプロピ レングリコールと粉末苛性ソーダを60℃撹拌し、ブロ モクロロメタンを加えて反応を行い、ジャンプ反応によ り分子量を増大させた。次に、アリルクロライドを加え て、110℃で末端の水酸基をアリルエーテル化した。 これを珪酸アルミニウムにより処理して、アリル基末端 ポリオキシプロピレンオリゴマーを得た。このオリゴマ 一の数平均分子量は、7850であり、ヨウ素価から求 めた末端のアリル化率は91%であった。また、B型粘 50 【0058】とうして得られた試験片について常態及び

度計による粘度は、400ポイズ (25℃) であった。 〔製造例6〕 アリル基末端ポリカプロラクトンオリゴ マーの合成

303g(0.1モル)の末端水酸基ポリカプロラクト ン(数平均分子量3030、水酸基当量1530)、2 4. 4gのピリジン、300miのTHFを、撹拌棒、温 度計、滴下ロート、窒素吹き込み管、冷却器を付設した 4つ口フラスコに仕込み、室温下、滴下ロートより32 gのクロルギ酸アリルを徐々に滴下した。滴下終了後、 50℃に加熱して、3時間撹拌した。生成した塩を濾別 した後、150mmのトルエンを添加し、200mmの塩酸 水溶液で洗浄、中和、濃縮することによりアリル基末端 ポリカプロラクトンを得た。得られたオリゴマーの数平 均分子量は、VPO測定で3200であった。ヨウ素化 の測定より、末端のアリル化率は98%であった。

〔製造例7〕 側鎖にアリル基をもつアクリルオリゴマ ーの合成

撹拌棒、滴下ロート、温度計、3方コック、冷却器を備 えた1Lの4つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気 下でトルエン20m7を仕込んだ。25.6gのnーブチ ルアクリレート、2.52gのアリルメタクリレート、 0.81gのn-ドデシルメルカプタン、1.0gのア ゾピスイソブチロニトリル、100mlのトルエンからな るモノマーのトルエン溶液を滴下ロートに仕込み、トル エン還流条件下で、約1時間かけて滴下した。滴下終了 後、さらに2時間撹拌反応させた。反応終了後、珪酸ア ルミニウムで処理した後、濾過助剤を用いて吸引濾過す ることにより透明な溶液を得た。これより、溶媒を加熱 減圧留去して淡黄色の粘ちょうなオリゴマー26gを得 30 た。分子量は、VPOで3900、ヨウ素価によるアリ ル基のモル数は、0.154mol/100gであり、重 合体 1 分子中のアリル基は平均 6 個であるアクリルオリ ゴマーが合成できた。

〔実施例1〕製造例1で得られた(A)成分及び製造例 4で得られた(B)成分を(A)成分の不飽和基量と (B) 成分中のSi-H基量とが同じになるように秤量 し、更に(C)成分として白金-ビニルシロキサン触媒 (キシレン溶液)を白金が(A)成分中の不飽和基のモ ル数に対して3×10~・モルeqになるように秤量し、更 40 に(D) 成分として1,3-ピス(N,N-ジグリシジ ルアミノメチル)シクロヘキサン(三菱瓦斯化学(株) 製、商品名:TETRAD-C、以下TETRAD-C と略する)を(A)成分100重量部に対して3重量部 添加し、更に(E)成分としてアーイソシアナートプロ ピルトリエトキシシラン (チッソ (株) 製、商品名: [-7840)を(A)成分100重量部に対して3重量 部添加し、均一に混合した後、該組成物を各種基材の上 に塗布し、130℃で10分間更に150℃で60分間 加熱して硬化させた。

プレッシャークッカー (PCT) 処理後 (121°C、2) 気圧、20時間処理後)の接着性を評価した。なお、接 着性評価はJISK6850規定の引張剪断接着強さ試 験方法及びJISK5400規定の付着性評価方法の中 の碁盤目テーブ法により評価した。被着体としては銅 (厚み: 1.6mm)、アルミニウム(厚み: 1.6m m) 、ガラス (厚み:2.8mm) 、ポリイミド (厚み: 0. 1mm) を用いた。なお、それぞれの被着体はJIS K6848規定の方法で表面処理した。

をTETRAD-Cとし、(E)成分をビニルトリス (β-メトキシエトキシ) シラン (日本ユニカー(株) 製、商品名:A-172)として試験片を作製し、接着 性を評価した。

[実施例3]実施例1と同様にして、ただし(D)成分 をTETRAD-Cとし、(E)成分をケーグリシドキ シブロビルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株) 製、商品名:A-187)として試験片を作製し、接着 性を評価した。

〔実施例4〕実施例1と同様にして、ただし(D)成分 20 をN、N、N′、N′ーテトラグリシジルーmーキシリ レンジアミン(三菱瓦斯化学(株)製、商品名:TET RAD-X、以下TETRAD-Xと略す)とし、

(E) 成分をγ-イソシアナートプロビルトリエトキシ シラン (チッソ (株) 製、商品名: I-7840) とし て試験片を作製し、接着性を評価した。

〔実施例5〕実施例1と同様にして、ただし(D)成分 をTETRAD-Xとし、(E)成分をビニルトリス (8-メトキシエトキシ)シラン(日本ユニカー(株) 製、商品名:A-172)として試験片を作製し、接着 30 性を評価した。

[実施例6]実施例1と同様にして、ただし(D)成分 をTETRAD-Xとし、(E) 成分をγーグリシドキ シブロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株) 製、商品名:A-187)として試験片を作製し、接着 性を評価した。

【0059】実施例1~6の結果を表1に示す。

〔比較例1〕実施例1と同様にして、ただし(D)及び (E) 成分を配合せずに試験片を作製し、接着性を評価 Utc.

〔比較例2〕実施例1と同様にして、ただし(D)成分 をTETRAD-Cとし、(E)成分を配合せずに試験 片を作製し、接着性を評価した。

〔比較例3〕実施例1と同様にして、ただし(D)成分 をTETRAD-Xとし、(E)成分を配合せずに試験 片を作製し、接着性を評価した。

〔比較例4〕実施例1と同様にして、ただし(D)成分 を配合せず、(E)成分をγ-イソシアナートプロビル トリエトキシシラン (チッソ (株) 製、商品名: [-7] 840)として試験片を作製し、接着性を評価した。

(比較例5)実施例1と同様にして、ただし(D)成分 を配合せず、(E)成分をビニルトリス(β-メトキシ エトキシ) シラン (日本ユニカー (株) 製、商品名: A -172)として試験片を作製し、接着性を評価した。 [比較例6]実施例1と同様にして、ただし(D)成分 を配合せず、(E)成分をγ-グリシドキシプロピルト リメトキシシラン (日本ユニカー (株) 製、商品名: A -187)として試験片を作製し、接着性を評価した。 【0060】比較例1~6の結果を表2に示す

[実施例2]実施例1と同様にして、ただし(D)成分 10 接着性評価は(A)成分として、製造例1で得られたオ リゴマー以外に製造例2及び3で得られたオリゴマーに ついても実施した。なお、(B)成分としては共通で製 造例4で得られた硬化剤を用いた。

> (実施例7)実施例1と同様にして、ただし(A)成分 を製造例2で得られたオリゴマーとし、(D)成分をT ETRAD-Cとし、(E)成分をァーイソシアナート プロピルトリエトキシシラン(チッソ(株)製、商品 名:1-7840)として試験片を作製し、接着性を評 価した。

〔実施例8〕実施例1と同様にして、ただし(A)成分 を製造例2で得られたオリゴマーとし、(D)成分をT ETRAD-Cとし、(E)成分をピニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン(日本ユニカー(株)製、商 品名:A-172)として試験片を作製し、接着性を評 価した。

〔実施例9〕実施例1と同様にして、ただし(A)成分 を製造例2で得られたオリゴマーとし、(D)成分をT ETRAD-Cとし、(E)成分をャーグリシドキシブ ロビルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株)製、商 品名:A-187)として試験片を作製し、接着性を評

[実施例10]実施例1と同様にして、ただし(A)成 分を製造例3で得られたオリゴマーとし、(D)成分を TETRAD-Cとし、(E) 成分を ャーイソシアナー トプロビルトリエトキシシラン(チッソ(株)製、商品 名:1-7840)として試験片を作製し、接着性を評 価した。

〔実施例11〕実施例1と同様にして、ただし(A)成 分を製造例3で得られたオリゴマーとし、(D)成分を TETRAD-Cとし、(E) 成分をビニルトリス(B -メトキシエトキシ) シラン (日本ユニカー (株) 製、 商品名:A-172)として試験片を作製し、接着性を 評価した。

〔実施例12〕実施例1と同様にして、ただし(A)成 分を製造例3で得られたオリゴマーとし、(D)成分を TETRAD-Cとし、(E) 成分をャーグリシドキシ プロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株)製、 商品名: A-187) として試験片を作製し、接着性を 評価した。

50 【0061】実施例7~12の結果を表3に示す。

た。

〔比較例7〕実施例1と同様にして、ただし(A)成分 を製造例2で得られたオリゴマーとし、(D)及び (E) 成分を配合せずに試験片を作製し、接着性を評価 した。

〔比較例8〕実施例1と同様にして、ただし(A)成分 を製造例2で得られたオリゴマーとし、(D)成分をT ETRAD-Cとし、(E)成分を配合せずに試験片を 作製し、接着性を評価した。

〔比較例9〕実施例1と同様にして、ただし(A)成分 を製造例 2 で得られたオリゴマーとし、(D)成分を配 10 カー(株)製、商品名:A-187)として試験片を作 合せず、(E)成分をビニルトリス(β-メトキシエト キシ) シラン (日本ユニカー (株) 製、商品名: A-1 72)として試験片を作製し、接着性を評価した。

〔比較例10〕実施例1と同様にして、ただし(A)成 分を製造例3で得られたオリゴマーとし、(D)及び (E)成分を配合せずに試験片を作製し、接着性を評価 した。

〔比較例11〕実施例1と同様にして、ただし(A)成 分を製造例3で得られたオリゴマーとし、(D)成分を を作製し、接着性を評価した。

〔比較例12〕実施例1と同様にして、ただし(A)成 分を製造例3で得られたオリゴマーとし、(D) 成分を 配合せず、(E)成分をピニルトリス(β-メトキシェ トキシ) シラン (日本ユニカー (株) 製、商品名: A-172)として試験片を作製し、接着性を評価した。 【0062】比較例7~12の結果を表4に示す。

〔実施例13〕実施例1と同様にして、ただし(A)成 分として製造例5のポリオキシプロピレンオリゴマーを 使用し、(D)成分をTETRAD-C、(E)成分を 30 r-イソシアナートプロピルシラン (チッソ (株) 製、 商品名:I-7840)として試験片を作製し、接着性 を評価した。

〔比較例13〕実施例13から(D)、(E)成分を除 いた組成物を用いて試験片を作製し、接着性を評価し

〔比較例14〕実施例13から(E)成分のみを除いた 組成物を用いて試験片を作製し、接着性を評価した。 〔比較例15〕実施例13から(D)成分のみを除いた 組成物を用いて試験片を作製し、接着性を評価した。

〔実施例14〕実施例1と同様にして、ただし(A)成 分として製造例6のポリカプロラクトンオリゴマーを使 用し、(D)成分をTETRAD-C、(E)成分を7 - グリシドキシプロビルトリメトキシシラン (日本ユニ 製し、接着性を評価した。

〔比較例16〕実施例14から(D)、(E)成分を除 いた組成物を用いて試験片を作製し、接着性を評価し

〔比較例17〕実施例14から(E)成分のみを除いた 組成物を用いて試験片を作製し、接着性を評価した。 〔比較例18〕実施例14から(D)成分のみを除いた 組成物を用いて試験片を作製し、接着性を評価した。 〔実施例15〕実施例1と同様にして、ただし、(A) TETRAD-Сとし、(E)成分を配合せずに試験片 20 成分として製造例7のアクリルオリゴーマーを使用し、 (D) 成分としてTETRAD-X、(E) 成分として ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン(日本ユ ニカー(株)製、商品名:A-172)を使用して試験 片を作製し、接着性を評価した。

〔比較例19〕実施例15から(D)、(E)成分を除 いた組成物を用いて試験片を作製し、接着性を評価し

〔比較例20〕実施例15から(E)成分のみを除いた 組成物を用いて試験片を作製し、接着性を評価した。 〔比較例21〕実施例15から(D)成分のみを除いた 組成物を用いて試験片を作製し、接着性を評価した。 【0063】実施例13から15及び比較例13から2 0の接着性測定結果を表5に示す。

[0064]

【表1】

表 1

		実施例1	実施例2	· 実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
基盤目テ	・-ブ法による拐	B 著性評価					
銅	常態	10	2	10	10	4	10
	耐湿性試験	4	0	0	2	0	0
アルミ	常憩	10	10	10	10	10	10
	耐湿性試験	8	10	10	10	10	8
ガラス	常態	10	10	10	10	10	10
	耐湿性試験	10	4	10	10	6	10
引張剪斯	f接着強度 (kgf/	cm²)					
銅	常態	14.5	8.3	15.6	14.8	11.9	13.5
	耐湿性試験	10.3	6.1	9.6	8.2	8.6	7.5
アルミ	常態	19.6	18.2	17.3	19.5	16.2	17.5
•	耐湿性試験	18.5	17.6	17.1	18.3	13.6	15.9

[0065]

* *【表2】

表 2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
碁盤目ラ	ープ法による技	接着性評価					
銅	常態	0	10	10	0	0	D
	耐湿性試験	0	0	0	0	0	0
アルミ	常想	0	0	10	10	O O	0
	耐湿性試験	0	0	0	0	0	0
ガラス	常態	0	10	10	10	10	10
	耐湿性試験	. 0	0	0	2	10	0
引張剪數	i接着強度 (kgf/	cm²)	,				
鈵	常態	6.3	10.3	14.2	8.1	2.7	7.3
·	耐湿性試験	6.9	5.3	9.6	7.5	2.7	4.5
アルミ	常態	5.7	12.5	11.3	15.8	5.8	13.4
	耐湿性試験	3.4	8.2	9.3	10.2	4.9	10.4

[0066]

· 【表3】

表 3

		,		·			
		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
碁盤目テープ	法による技	著性評価		·	L	·	<u></u>
纲	常感	10	2	10	10	4	10
	PCT後	2	0	0	0	0	0
アルミニウム	常態	10	10	10	10	10	10
	PCT後	8	10	8	10	10	10
ガラス	常態	10	10	10	10	10	10
	PCT後	10	6	10	8	6	10
引張剪断接着:	迪度 (kgf/c	:m²)			<u>_</u>		
銅	常態	15.7	9.2	14.5	15.3	10.9	14.8
	PCT後	9.1	5.9	8.8	7.6	7.7	6.9
アルミニウム	常態	15.6	17.6	15.3	16.5	15.6	16.6
	PCT後	16.2	16.3	15.5	14.9	13.9	16.6

[0067]

表 4

* *【表4】

		比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
碁盤目テープ	法による	吴著性評価		1	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	l <u></u>	l
鲄	常態	0	10	2	0	8	0
	PCT後	0	0	0	0	0	0
アルミニウム	常態	0	0	0	0	0	0
	PCT後	0	0	0	0	0	0
ガラス	常態	0	10	10	0	10	10
	PCT後	0	0	10	0		8
引張剪斷接着:	途度 (kgf/	cm²)		<u></u>			
銅	常態	6.1	9.6	6.5	4.6	11.6	8.1
	PCT後	5.9	5.1	4.7	3.1	6.5	3.2
アルミニウム	常應	6.3	11.3	8.5	4.6	10.7	10.3
	PCT後	4.5	8.4	7.9	4.7	9.6	10.4

[0068]

【表5】

		实施例13	比較例13	比較例14	比較例15	实施例14	比較例16	实施例13 比較例13 比較例14 比較例15 实施例14 比較例16 比較例17 比較例18 实施例18 比較例19 比較例20 比較例21	比較倒18	実施例15	比較例19	比較例20	比較例21
春盤目う	テープ性は	碁盤目テープ法による接着性評	佐評価										
年	转鏡	10	0	10	10	10	0	9	9	10	4	8	10
	PCT後	æ	0	0	0	3	0	0	0	10	0	0	0
フルミ	神	10	0	0	2	10	0	4	0	10	9	8	80
ニカム	PCT後	6	0	0	0	6	0	0	0	10	0	4	0
ガラス	华	10	0	မ	8	10	0	8	8	10	9	10	10
	PCT後	10	0	0	4	10	0	0	0	10	0	9	9

ю

27

【0069】表1~5の結果より以下のことが明らかとなった。

(1) (A)、(B)、(C)成分のみでは接着性がなく、これに(D)成分または(E)成分のいずれか一方のみを添加した場合は接着性の改良効果は見られるが不十分であった。

[2] (A)、(B)、(C)成分に(D)成分と

(E)成分の両方を添加することによって常態及びブレッシャークッカー処理後の接着性を大幅に改良すること が可能であった。

[0070]以上のよう本発明の硬化性組成物は各種の 被着体に対して優れた接着性を示した。

[0071]

【発明の効果】以上の説明及び表1~5の比較からも明らかなように本発明の硬化性組成物は、高い硬化性を有することに加え、各種基材との接着性が良く湿熱処理後でも接着性がほとんど低下しないため、従来接着力及び接着保持力が不足して使用できなかった分野にも使用できるようになった。該硬化物はゴム状弾性体であるために低応力性であり、産業上の利用分野としては、電気・電子部品等の封止材用組成物や各種コーティング材、ガスケット材料、シーリング材、成形材料、塗料用の組成物として用いることができる。中でも炭化水素系骨格のものは、さらに低透湿性、低吸湿性、耐熱性、耐候性等を有し、半導体素子のドリップコーティングやボッティング用液状封止材、コンデンサー等の各種電子部品のボッティング材、コーティング材、太陽電池裏面封止材の電子部品用の封止材等の組成物として用いることができる。

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 FΙ 技術表示箇所

C 0 8 K 5/54

C 0 8 L 83/05 LRM

H01L 23/29

23/31

(72)発明者 平林 珠 (72)発明者 濱口 茂樹

兵庫県神戸市須磨区東落合3-6-26 コ 兵庫県神戸市中央区港島中町3-1公団42 スモハイツ東落合104 **- 501**